

ALIGNMENT RESIN FILM AND ITS PRODUCTION AS WELL AS OPTICAL ELEMENT USING THIS ALIGNMENT RESIN FILM

Patent number: JP11160708
Publication date: 1999-06-18
Inventor: ICHIMURA KUNIHIRO
Applicant: AGENCY IND SCIENCE TECHN; ICHIMURA KUNIHIRO
Classification:
- international: G02F1/1337; G02F1/1337
- european:
Application number: JP19980259838 19980914
Priority number(s): JP19980259838 19980914; JP19970276587 19970924

Report a data error here

Abstract of JP11160708

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve stability and to increase the area with a uniform film thickness by a simple method by subjecting a resin film including dichromatic photoreactive constitution units to irradiation with light of linearly polarized light or the irradiation with non-polarized light from a diagonal direction and a heat treatment. **SOLUTION:** The alignment film is formed by subjecting the resin film including the dichromatic photoreactive constitution units, more preferably the latently liquid crystalline or crystalline resin film to the irradiation with the light of the linearly polarized light or the irradiation with the non-polarized light from the diagonal direction and the heat treatment. The dichromatic photoreactive constitution units included in the resin film are particularly preferably the liquid crystalline or crystalline units substituted with the azobenzene expressed by the formula. In the formula, X is a bivalent residue bonded to a high polymer main chain; Y denotes a hydrogen atom, up to 8C alkyl group, cycloalkyl group, cyano group, nitro group, up to 6C alkoxy group, up to 6C alkoxycarbonyl group, halogen group, trifluoromethyl group or trifluoromethoxy group.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

Best Available Copy

NOTICES *

0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original exactly.

**** shows the word which can not be translated.

In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

7) [Claim(s)]

Claim 1] The manufacture approach of the orientation resin film characterized by heat-treating further performing the exposure from [of the light of unpolarized light] slant to a resin coat including a dichroism photoreaction nature configuration unit.

Claim 2] The manufacture approach of the orientation resin film potentially characterized by heat-treating further after [including a dichroism photoreaction nature configuration unit] performing the exposure from [of the light of unpolarized light] slant to liquid crystallinity or a crystalline resin coat.

Claim 3] The manufacture approach of the orientation resin film according to claim 1 or 2 characterized by the thing for which the dichroism photoreaction nature configuration unit was permuted by the benzene derivative expressed with the following general formula (1), and which is liquid crystallinity or crystalline configuration unit potentially.

Formula 1]



the residue of the bivalence which combines X with a macromolecule principal chain among a formula, and Y show a hydrogen atom, the alkyl group to a carbon number 8, a cycloalkyl radical, a cyano group, a hydroxy group, the alkoxy group to a carbon number 6, the alkoxy carbonyl group to a carbon number 6, a hydrogen radical, a trifluoromethyl radical, or a trifluoro methoxy group)

Claim 4] The manufacture approach of a substrate of having the orientation resin film characterized by heat-treating further after preparing a resin coat including a dichroism photoreaction nature configuration unit on a substrate and performing an exposure for the light of unpolarized light from across at this resin coat.

Claim 5] It considers as the substrate which the resin coat including a dichroism photoreaction nature configuration unit was prepared, light of unpolarized light was further heat-treated [substrate] to it after forming an exposure from across to this resin coat, and made the orientation resin film form on a substrate. This substrate, The same as that of this, or the manufacture approach of an optical element which carries out opposite arrangement of the substrate which made the orientation resin film which may further form, and is characterized by making liquid crystal **** among these substrates.

translation done.]

NOTICES *

0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

**** shows the word which can not be translated.
n the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

etailed Description of the Invention]

001]

ield of the Invention] This invention relates to the optical element which used the orientation resin film
the orientation resin film by which the direction of orientation was controlled by arbitration, and its
manufacture approach list.

002]

escription of the Prior Art] The technique to which orientation of the molecule of an organic material
a macromolecule system ingredient is carried out is a fundamental technique for manufacturing various
tical elements based on optical anisotropy, for example, a polarizing element, an optical compensation
n, optical waveguide, an optical information record object, etc. in order to aim at improvement in the
mechanical strength of those ingredients. The reasonable universal method of realizing molecular
entation of organic and a macromolecule system ingredient extends fiber and the film of a
macromolecule dynamically, and enhancement of the reinforcement of fiber or a film is achieved by this.
Moreover, a phase compensating plate is manufactured, or orientation of the coloring matter molecule is
ried out at least for an oriented film with an oriented film, and a polarizing element is manufactured.
However, by these mechanical approaches, in order that the drawing force may work to homogeneity over
er or the whole film, the direction of orientation of arbitration cannot be given to the location of
itration. Moreover, even if the orientation to the drawing direction is possible, it cannot control
entation in a vertical field to the direction. Moreover, in an organic material, since there is no
mechanical reinforcement, such drawing processing cannot be used directly.

003] On the other hand, since liquid crystal shows an anisotropy optically, it is still more nearly
ailable the birefringence and dichroism, and by using optical activity further to components, such as a
play or record, and various optical elements based on optical properties, such as polarization and an
tical interference. Moreover, the liquid crystal display based on switching of liquid crystal orientation is
alized by making liquid crystal pinch between two substrates which prepared the transparent electrode,
nstituting the liquid crystal cell which consists of many pixels, and impressing an electrical potential
ference to the liquid crystal layer. In order to make the optimal the optical property of such a liquid
ystal display, the method of it being indispensable to the direction of homogeneity in liquid crystal an
ay and carrying out orientation, for this reason processing a substrate front face chemically or
ysically is learned (J. Cognard, Mol.Cryst.Liq.Cryst., Spplement 1, p1 (1982)).

004] For example, in order to obtain the homogeneous orientation of the liquid crystal which made
parallel on the substrate front face and made orientation to homogeneity in the one direction, the
roach of carrying out rubbing processing of covering a substrate front face with giant-molecule resin
n, such as polyimide, and grinding this against an one direction with cloth etc. is learned. This approach
widely used for manufacture of the indispensable orientation film for liquid crystal, when building a
lid crystal cell.

005] As orientation arts other than the rubbing method, the method vacuum deposition (JP,56-

826,A) of slanting, the Langmuir-Blodgett's technique (JP,62-195622,A) which prepares a giant-molecule monomolecular film in a substrate front face, and the stamp methods (JP,6-43457,A etc.) which print an orientation condition using the base material by which orientation processing was already carried out are proposed.

006] As other approaches of controlling liquid crystal orientation, the liquid crystal orientation controlling method for using the photochemical reaction on the front face of a substrate is learned. This approach prepares the molecular layer or macromolecule layer containing the molecule which causes photodimerization in an operation of light in a substrate front face, and performs orientation control by making the light of the linearly polarized light irradiate that layer (Ichimura, a front face, 32 and 671, reference 394)). The orientation of the liquid crystal can be made to carry out in the direction which change of the molecular structure or molecular orientation is evoked, and the orientation of liquid crystal changes, and is specified with the polarization shaft of the linearly polarized light by irradiating the light of the linearly polarized light at an above-mentioned molecular layer or an above-mentioned macromolecule layer, and homogeneous orientation control is realized easily (Kawanishi et al., Polym.Mater.Sci.Eng., 66, 63 (1992)).

007] If it is the photochromic MIKKU molecule with which a photoreaction nature change starts the reversible photoreaction, since homogeneous orientation of the liquid crystal can be reversibly carried out to the molecular layer or giant-molecule layer containing these photochromic MIKKU molecules in the predetermined direction by irradiating the light of the linearly polarized light, it is available for rewritable optical recording and the component for an optical display (Ichimura, chemistry and industry, 48, and p1232 (1995)). Moreover, the light of the linearly polarized light is irradiated at the coat formed in polyimide by carrying out dissolution distribution of the dichroism coloring matter, and the approach of using as the orientation condition for liquid crystal is also proposed (Gibson et al., Nature, 351, p49 (1991)).

008] The liquid crystal orientation art which becomes the polyimide membrane which, on the other hand, has a cinnamic acid derivative (M.Schadt and others, Jpn.J.Appl.Phys., 74, and p2071 (1992)) which causes photodimerization, and a coumarin derivative (M.Schadt and others, Nature, 381, and p212 (1996)) in a polymer chain from irradiating the linearly polarized light is proposed. More approach irradiates straight-line ultraviolet rays at the polyimide film, and let it be the orientation film for liquid crystal (Hasegawa et al., Photopolym.Sci.Technol., 2, and p241 (1995)). Or the method of irradiating an excimer laser on a macromolecule front face, and making a periodic stripes-like pattern form in a front face is also reported (JP,2-196219,A etc.).

009] By the way, although rubbing processing gives homogeneous orientation comparatively easily, since the direction of orientation is limited to an one direction, it is difficult or impossible to give a detailed orientation condition of a multiple spindle. For this reason, although the direction of a pre tilt angle which divides 1 pixel into plurality and is different for every field, or liquid crystal orientation is set in the orientation split plot experiment (JP,62-159119,A, JP,63-106624,A) which improves the angle-visibility dependency especially in a liquid crystal display and which is proposed as law on the other hand, it is difficult to perform this with a rubbing approach, and productivity is missing. Moreover, other physical methods lack in productivity remarkably as follows. That is, it is indispensable to need a vacuum system in the method vacuum deposition of slanting, and to pull up the water surface expansion film in a Langmuir-Blodgett's technique, and it must produce an orientation processing layer beforehand by the stamp method.

010] On the other hand, since the approach of controlling liquid crystal orientation by operation of light makes a hyperfractionation pixel by giving a liquid crystal orientation condition, and also diverting the technique of photolithography to some other purpose by exposing the large area of a substrate collectively, it is an approach excellent in the principle target. However, when applying this approach to an orientation film for liquid crystal, the following troubles existed. That is, the orientation film for liquid crystal which comes to dissolve a coloring matter molecule in polyimide has a possibility that a coloring matter molecule may remelt in a liquid crystal layer, after building a liquid crystal device. Although it is effective when using the photoisomerization reaction in the macromolecule layer prepared in the

substrate front face, and changing liquid crystal orientation repeatedly reversibly, the orientation condition specified according to an operation of light like the orientation film for liquid crystal being thermal or the trouble that the stability over light is missing remains. Furthermore, if electrical-potential-interference impression is carried out, it is reported to the liquid crystal device produced using the orientation film for liquid crystal incorporating these photoisomerization reactions that orientation is also disorder (Yaroshchuk et al., SPIE, 2795, and p71 (1996)). Moreover, by the approach using a photodimerization nature macromolecule, it had the fault that the wavelength of the light used for optical orientation had the large amount of exposure energy required for the polarizing element in which a large area exposure is possible being hard to be obtained upwards, and discovering stable orientation thermally since it inclines toward ultraviolet rays (Ichimura and others, Macromolecules, 30, and 903 (1996)). Furthermore, the amount of exposure energy when the wavelength of a light [activity / approach / of photodissociate a poly membrane front face by the light of short wavelength like an excimer laser] incline toward ultraviolet rays be large, and in order to present practical use, when there be a possibility at the decomposition product generate by optical exposure may become the cause of surface contamination and it have not only be a serious failure, but apply to the minute orientation film for liquid crystal, it may pose a problem.

011]

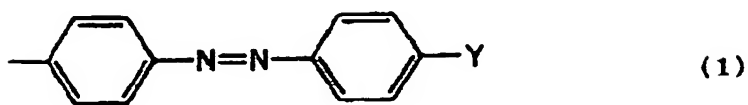
problem(s) to be Solved by the Invention] The resin film by which molecular orientation was carried out the operation of light is manufactured without using dynamic actuation for this invention, The condition carrying out orientation with light It is further made [heat, light,] altitude to electric field at stability, the amount of exposure energy which optical orientation takes in order to improve attaining large area-orientation by uniform thickness, that the manufacture approach is not complicated, and productivity is induced as much as possible, Since it corresponds to giving a multiaxial orientation condition easily since pixel probably corresponds comparatively, and large area exposure, the wavelength of activity light does not incline toward short wavelength too much, **** is solved at once and let it be the technical problem offer the optical element which used the orientation resin film for the durable orientation resin film and manufacture approach list.

012]

means for Solving the Problem] As a result of repeating research wholeheartedly that this invention persons should solve the above-mentioned technical problem , when resin including a dichroism photoreaction configuration unit show liquid crystallinity or crystallinity potentially , by heat-treating a poly membrane , it the orientation condition produce by optical exposure to the coat of the macromolecule made to form from a solution not only improve remarkably , but find out that it can stabilize to altitude , and it came to complete this invention based on these knowledge .

013] That is, according to this invention, after performing the exposure from [of the light of polarized light] slant to a resin coat including a dichroism photoreaction nature configuration unit, the manufacture approach of the orientation resin film characterized by heat-treating further is offered. Moreover, according to this invention, potentially, after [including a dichroism photoreaction nature configuration unit] performing the exposure from [of the light of unpolarized light] slant to liquid crystallinity or a crystalline resin coat, the manufacture approach of the orientation resin film characterized by heat-treating further is offered. Moreover, according to this invention, the manufacture approach of the above-mentioned orientation resin film that a dichroism photoreaction nature configuration unit is especially characterized by the thing which was permuted by the azobenzene derivative expressed with the following general formula (1) and which is liquid crystallinity or a crystalline configuration unit potentially is offered.

Formula 3]



the residue of the bivalence which combines X with a macromolecule principal chain among a formula, and -- a hydrogen atom and the alkyl group to a carbon number 8 -- According to this invention, to the n in which a cycloalkyl radical, a cyano group, a nitro group, the alkoxy group to a carbon number 6, the alkoxy carbonyl group to a carbon number 6, a halogen radical, a trifluoromethyl radical, or a trifluoromethoxy group is shown On a substrate, a resin coat including a dichroism photoreaction nature configuration unit is prepared, and the manufacture approach of a substrate of having the orientation resin film characterized by heat-treating light of unpolarized light further after performing an exposure from across in this resin coat is offered. It considers as the substrate which according to this invention a resin coat including a dichroism photoreaction nature configuration unit was prepared, light of polarized light was further heat-treated [substrate] to it after performing an exposure from across to this resin coat, and made the orientation resin film form on a substrate further again. This substrate, The same as that of this or the manufacture approach of an optical element which carries out opposite arrangement of the substrate which made the orientation resin film which may differ form, and is characterized by making liquid crystal **** among these substrates is offered.

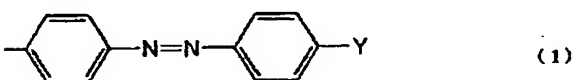
[14]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained in full detail below. The orientation resin film of this invention is more preferably characterized by the resin coat including a dichroism photoreaction nature configuration unit, and performing and coming to form the exposure of the light of the linearly polarized light or the exposure from [of the light of unpolarized light] slant, and heat-treatment in liquid crystallinity or a crystalline resin coat potentially.

[15] The macromolecule in which liquid crystallinity or crystallinity is shown is an isotropic phase in a solution, and an anisotropy is not shown. Therefore, a residual solvent exists in the macromolecule coat formed from this solution, or under the conditions formed into spreading film production, still be [it / amorphous], chisel liquid crystallinity or crystallinity arises selectively. That is, although a photochemistry-[a photoreaction nature machine] structural change or orientation change tends to take place in the state of film production, it can liquid-crystallize, or can be made to be able to crystallize and altitude can be made to stabilize an orientation condition by heating this. This is for liquid crystallinity or crystallinity to be discovered with the intermolecular interaction between the principal chain of a macromolecule, or a side chain, whenever [molecular orientation] is amplified for the minute molecular orientation generated as a result of the exposure of the light of the linearly polarized light by heat-treatment, and moreover, with a transition temperature [below], it is considered because an orientation condition becomes stability at altitude as a result of the intermolecular interaction.

[16] Although the resin coat used in this invention includes a dichroism photoreaction nature configuration unit, a "dichroism photoreaction nature configuration unit" means the molecularity unit in which the absorption intensity in the same wavelength in the molecule shaft which intersects perpendicularly mutually differs, and brings about isomerization by optical absorption here. It is desirable to have the cylindrical structure where an intermolecular interaction happens efficiently, as a dichroism photoreaction nature configuration unit included in the resin coat of this invention. Especially a desirable thing is the liquid crystallinity or the crystalline thing permuted by the azobenzene expressed with the following general formula (1) as such a thing.

Formula 4]



he residue of the bivalence which combines X with a macromolecule principal chain among a formula, and Y show a hydrogen atom, the alkyl group to a carbon number 8, a cycloalkyl radical, a cyano group, a nitro group, the alkoxy group to a carbon number 6, the alkoxy carbonyl group to a carbon number 6, a hydrogen radical, a trifluoromethyl radical, or a trifluoro methoxy group)

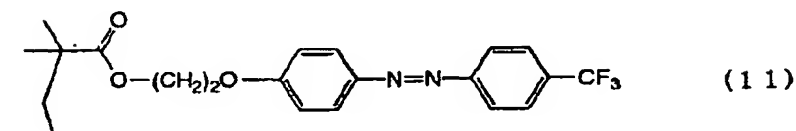
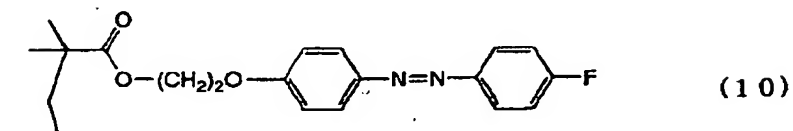
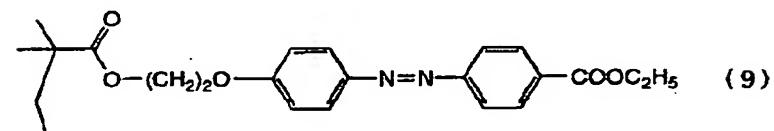
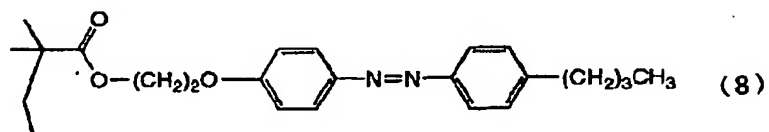
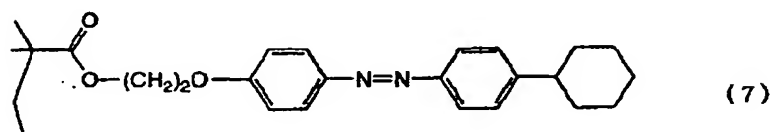
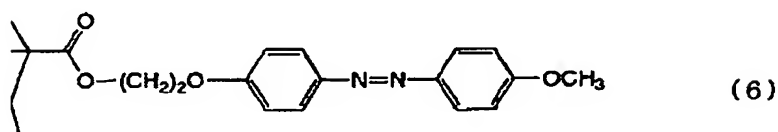
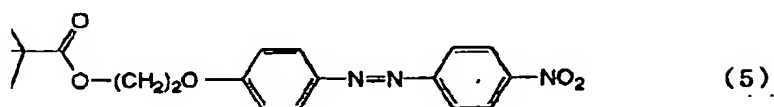
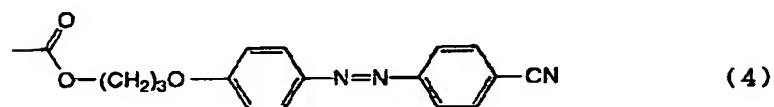
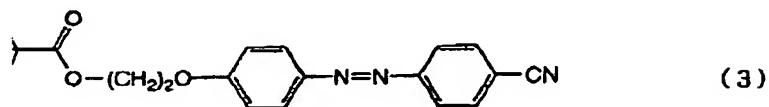
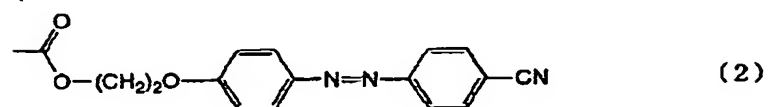
[17] That what is necessary is just that to which these resin is applied as a substrate used for this invention required in order to prepare the above-mentioned resin coat, although transparency and acidity are not asked, to constitute a liquid crystal cell, for example, at least one side needs a transparent thing between two substrates which constitute a liquid crystal cell. As a transparent substrate, what covered metallic oxides, such as oxidation silicon, the tin oxide, indium oxide, an aluminum oxide, titanium oxide, chrome oxide, and a zinc oxide, silicon nitride, silicon carbide, etc. is used. Or sheets or those front faces, such as silica glass, hard glass, a quartz, and various plastics. As an aqueous substrate, the thing which made the metal layer metallurgy group oxide layer adhere to front faces, such as a metal or glass, and a plastic sheet, is used.

[18] About said dichroism photoreaction nature configuration unit, it joins together or mixes and the macromolecule used for a resin coat by this invention becomes. Stable liquid crystallinity or a stable crystalline polymer has the desirable condition of having carried out orientation by the optical exposure along the macromolecules which combined the dichroism photoreaction nature configuration unit, to that or a solvent. Since liquid crystallinity or a crystalline polymer is observed as light field based on a birefringence by the polarization microscope, it can distinguish the film easily. Moreover, this liquid crystallinity or a crystalline polymer can measure a liquid crystal phase and isotropic phase transition temperature, and the melting point by thermal analysis.

[19] When it constitutes this resin coat from the liquid crystallinity or the crystalline polymer film combined with the azobenzene derivative, in order for the macromolecule which combined the azobenzene to discover liquid crystallinity or crystallinity, it is desirable to introduce into an azobenzene derivative the alkyl group which has the effectiveness which an intermolecular interaction reinforces, a cycloalkyl radical, an alkoxy group, a cyano group, a nitro group, and an alkoxy carbonyl group. Moreover, liquid crystallinity can be discovered also by introducing a part of meso gene radical of non-photoreaction nature.

[20] If it is the case where principal chains are polymethacrylate and polyacrylate, as a liquid crystallinity macromolecule which has an azobenzene, the macromolecule which has the monomeric unit illustrated by the following table 1 will be mentioned.

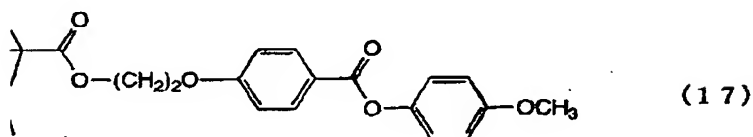
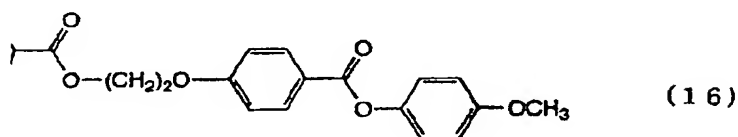
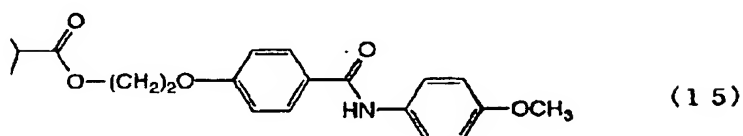
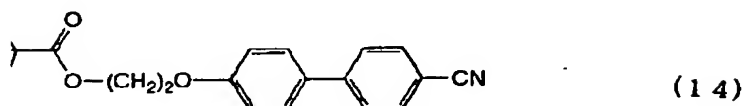
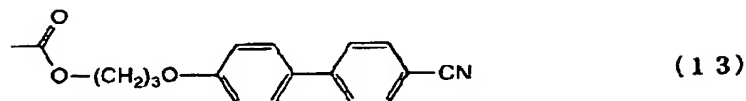
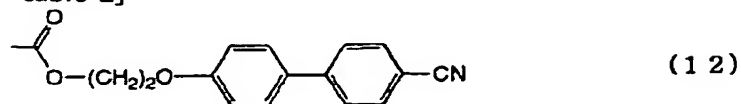
table 1]



[21] In this case, it is desirable to make into a copolymerization unit the non-photoreaction nature

monomeric unit expressed with a table 2.

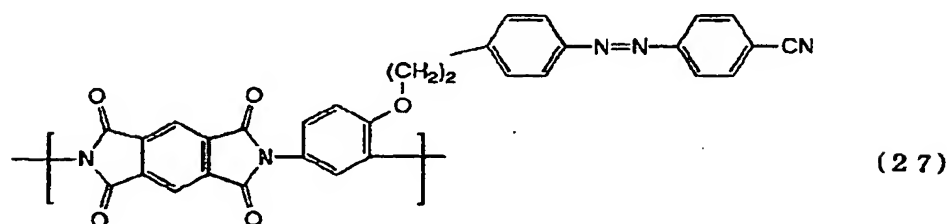
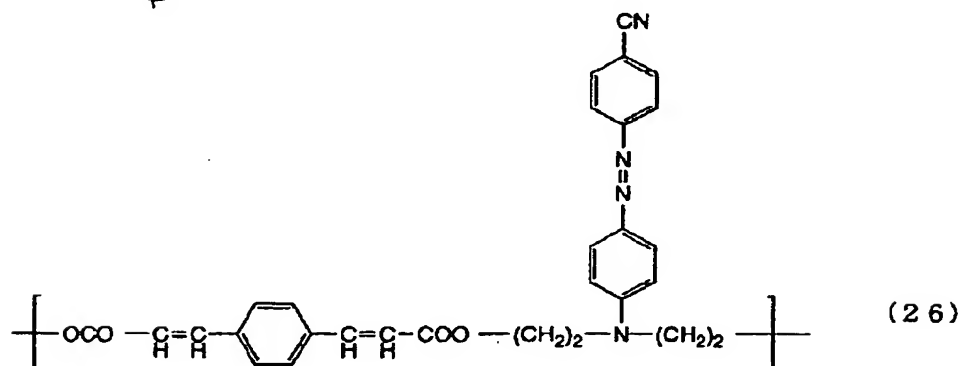
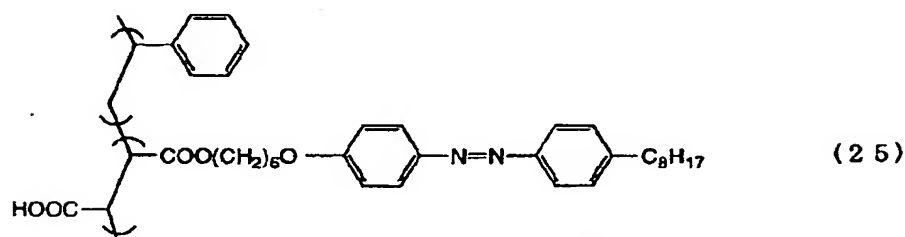
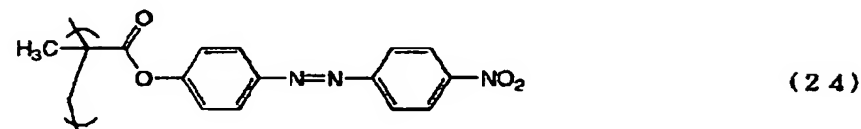
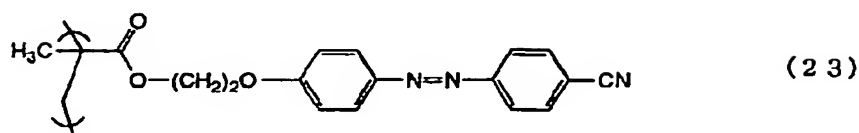
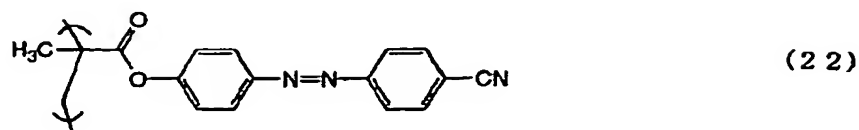
table 2]



[022] Many examples whose principal chains are polyester, polyimide, a polysiloxane, polyurethane, polyacrylate, etc. are known for the liquid crystallinity macromolecule which has an azobenzene (V. the volume of Shibaev, Polymers as Electrooptical and Photooptical Active Media, Springer, 1996, p37 -110 (reference), and these can also be used for this invention. Although the example of the liquid crystallinity azobenzene macromolecule used for this invention is shown in a table 3, it is not limited to this. (table 3]



http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejje



[24] the following as an azobenzene macromolecule in which the crystallinity used by this invention is own — being usable . the thing (R.H.Tredgold et al. —) which made p-permutation azobenzene which s a hydroxyalkyl radical react to the alternating copolymer of styrene and a maleic anhydride benzene permutation polyester manufactured from J.Phys.DAppl.Phys., 20, and 1385 p(1985)— anylene diacrylic acid: (A.Natansohn et al. —) Macromolecules, 27, and 2580 — the polymethacrylate

which has the cyano azobenzene shown in (22) of the above-mentioned table 4 in a side chain again (94) is a crystalline polymer with the high melting point.

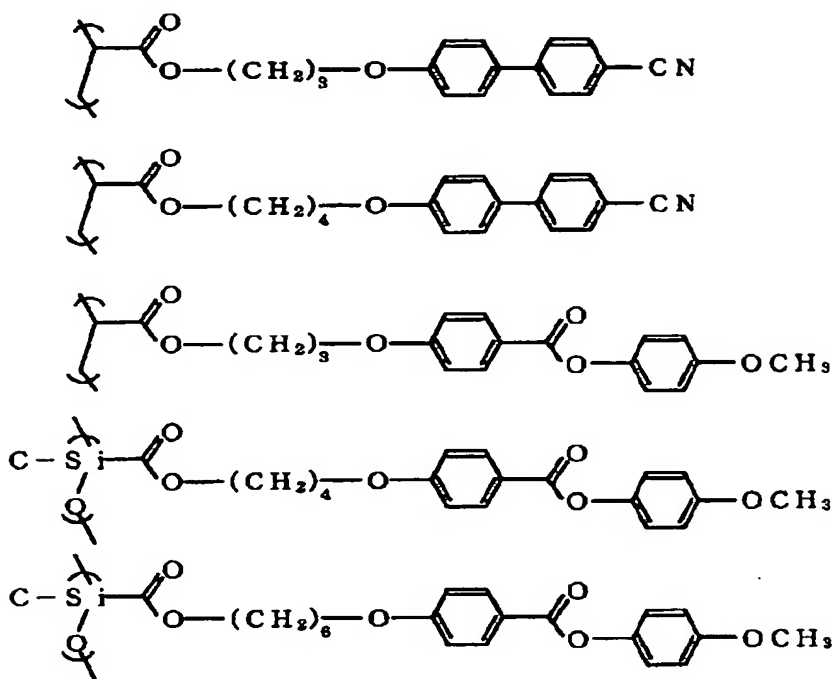
[25] Although the orientation resin film by this invention performs an optical exposure to the above-mentioned resin coat and is formed in it, it explains the optical exposure to a resin coat including a photoisomerization nature configuration unit here. On a substrate, revolution spreading, flow casting, screen-stencil, etc. are presented with the solution of the above-mentioned resin, and let it be thin film. thickness — the range of 5 to 1000nm — it is the range of 10 to 500nm more preferably. For example, if it is the thickness of the above-mentioned range in the case of the giant molecule which has azobenzene, the color of the film originating in an azobenzene can be disregarded and will become transparent and colorless substantially. Since the orientation of liquid crystal is regulated by the orientation of the azobenzene residue in the surface layer of a poly membrane, even if thickness is large more than this, in order to control liquid crystal orientation, it is meaningless, and if thickness is too large, a coloring based on the optical absorption of an azobenzene or a permutation azobenzene will not be able to be disregarded, but the quality of the liquid crystal device obtained will deteriorate. On the other hand, in the thickness below the above-mentioned range, since the homogeneous film is hard to be obtained upwards and a substrate front face is selectively exposed, the homogeneity of liquid crystal orientation will be spoiled.

[26] As an optical irradiating method for obtaining the homogeneity orientation of a macromolecule, there are an optical exposure of the linearly polarized light and an exposure from [of the light of polarized light] slant. The light from the light source is irradiated through a polarizing element at the resin coat which was prepared by the above-mentioned approach in the optical exposure of the linearly polarized light. As the light source, an ultrahigh pressure mercury lamp, a xenon LGT, a fluorescent lamp, mercury, a xenon LGT, etc. can be used, and the polarization sheet of a polyvinyl alcohol system is suitably used as a polarizing element. Incidence of the exposure from [of the light of unpolarized light] is carried out to a resin coat from the direction which makes a certain include angle from a perpendicular [as opposed to a resin film front face for the light from the above-mentioned light source]. The include angle which a perpendicular and the direction of incidence make is 45 degrees from 0 degrees more preferably 60 degrees from 5 times. The amount of exposure energy per unit area is the range of 50 mJ/cm² to 2 mJ/cm² more preferably about two 10 mJ/cm from 10 mJ/cm², although it is greatly dependent on the property of resin, exposure wavelength, etc. While the isomerization to which an azobenzene uses a cis- object as a principal component by UV irradiation occurs, in a light exposure, the isomerization which uses a trans- object as a principal component occurs. Thus, although it is known well that there is a wavelength dependency in a photoisomerization reaction, both ultraviolet rays and the light can be used in an optical exposure [in / unexpectedly / this invention]. Therefore, it is not necessary to separate a wavelength field upwards, and can make the most of a wavelength light activity / from the light source] in the optical exposure of this invention: Especially the amount of exposure energy required to bring about orientation in UV irradiation may be remarkably [as about two tens mJ/cm] low.

[27] After the above-mentioned optical exposure, the orientation resin film by this invention heat-treats, and is formed. If it is the case of a crystalline polymer, whenever [stoving temperature] are low a liquid crystal phase and isotropic phase transition temperature below the melting point, if it is a liquid crystallinity macromolecule. If it is a crystalline polymer, and the melting points are 100 degrees or more and a liquid crystallinity macromolecule preferably, a liquid crystal phase and isotropic phase transition temperature are 100 degrees or more preferably. By heat-treating, a photoreaction nature child's amount of preferred orientation discovered by the optical exposure improves remarkably. Since a poly membrane by which this was prepared by spreading from a solution in the case of for example, an azobenzene macromolecule is reflecting the conformation in the inside of a solution, it does not fully show liquid crystallinity or crystallinity, but is considered to be because for amorphism nature to be used as the principal component. However, a photoreaction nature child's stacking tendency produced by optical exposure is reinforced by the self-organizing ability of an azobenzene radical in process of heat-

atment. And since molecular motion nature is bound to altitude by the effective intermolecular interaction, the condition of having carried out orientation to the altitude discovered after heat-atment serves as stability thermally to altitude. For example, the amount of preferred orientation of an obenzene radical improved remarkably, and, moreover, orientation was not in disorder [to an expected thing] by heating, after irradiating the light of the polarization to the spin spreading thin film Pori (1-meta-clo yloxy-4'-cyano azobenzene), at all in spite of the elevated temperature of 200 grees. Although it has liquid crystal orientation ability and homogeneous orientation is given even if the n film of the azobenzene macromolecule which carried out the optical exposure and which is liquid ystallinity or crystallinity potentially itself shows dichroism, and it does not heat-treat so that it may be ill-known, the homogeneity orientation will be lost by heating more than the phase transition mperature of liquid crystal. To it, with the giant molecule which heat-treated after the optical exposure, ice the orientation of an azobenzene radical is stabilized, even if it maintains at the phase transition mperature of liquid crystal for a long time, orientation is not in disorder. Moreover, even if the entation resin film stabilized by such heating irradiates light, orientation does not collapse. In other rds, in the condition of not heat-treating, although it is possible to change the direction of orientation ersibly by changing a linearly polarized light exposure shaft, since it is fixed to the orientation ndition of azobenzene residue by heat-treating, reorientation by optical exposure is not made or it comes very difficult. From this, the patternized following stable multiaxial orientation film can be pared easily. That is, only a required count irradiates the poly membrane which produced the film ording to a pattern by the light from which a polarization shaft differs. Subsequently, a multiaxial entation condition is fixed by heating this exposure film. By using this poly membrane as the entation resin film, the liquid crystal orientation condition by which orientation control was faithfully rried out to the orientation of an azobenzene can be acquired, and, moreover, this condition serves as ability with light or heat at altitude.

28] According to this invention, the above-mentioned orientation resin can be used as the orientation n for liquid crystal, and optical elements, such as a liquid crystal cell, can be constituted using the bstrate which has this orientation film for liquid crystal. For example, in creating an electric-field uation mold liquid crystal cell, potentially, it applies to the substrate front face including a dichroism otoreaction nature configuration unit in which transparent electrodes, such as ITO, were prepared for e solution of liquid crystallinity or crystalline resin by the spin applying method or screen-stencil, and ms a poly membrane. At this time, the melting point or phase transition temperature of resin selects e thing more than the phase transition temperature of the liquid crystal to be used. After irradiating the ole substrate surface in which this resin film was prepared with the light of the linearly polarized light irradiating from across with the light of unpolarized light, it heat-treats at temperature lower than the lting point or phase transition temperature of resin. In order to form a hyperfractionation pixel, after rrying out the optical exposure of the whole surface, and changing the polarization shaft of the linearly larized light, or the direction of incidence of the light of unpolarized light, only a required part can be at-treated to Mitsuteru putting, the occasion, and this appearance over a photo mask at the melting int of resin, or below phase transition temperature. A liquid crystal cell can be created by the well- own approach using this substrate with the orientation film for liquid crystal below. TN is sufficient as e display-action mode of a liquid crystal cell, and STN is sufficient as it. Moreover, as liquid crystal by ich orientation control is carried out, it cannot remain in low-molecular liquid crystal, but a polymer id crystal can also be used. In order to carry out homogeneity orientation of the polymer liquid crystal, usually heat near the phase transition temperature is required, but according to this invention, since e orientation in the orientation film is not in disorder at all in this heating actuation, it can use suitably. this case, as a liquid crystal polymer used, as long as it takes a nematic phase, a meso gene may be mbined with a macromolecule side chain, and you may combine with a principal chain. As a meso gene, cyano biphenyl radical and p-phenyl benzoate radical are used suitably. Although the example of the ymer liquid crystal combined with the side chain is shown below, this invention is not limited to this. table 5]



Furthermore, it is applicable also to a lyotropic liquid crystal or discotic liquid crystal. Moreover, after carrying out orientation of the low-molecular-liquid-crystal monomer of polymerization nature by the approach of this invention, a stable liquid crystal device can be produced still more nearly thermally by carrying out a polymerization.

[029] In this invention, a protective coat can be prepared on the orientation resin film manufactured as mentioned above if needed.

[030] Moreover, it not only uses it for a liquid crystal device as orientation film for liquid crystal, but the orientation film of this invention can be applied to various optical elements based on an optical anisotropy, for example, a polarizing element, an optical compensation film, optical waveguide, an optical information record medium, etc.

[031]

[Effect of the Invention] The description of the orientation resin film of this invention and its manufacture approach is in the place which stabilizes an orientation condition by the altitude order nature based on liquid crystallinity or crystallinity. Since reorientation of the photoreaction nature residue in the inside of a film by optical exposure, for example, an azobenzene derivative, is performed in the state of anisotropy nature, there are few amounts of exposure energy, it ends, and can obtain the orientation in film of a large area by uniform thickness. Moreover, in this invention, patterning is also arbitrary and a multi-axial orientation film can also be manufactured. Furthermore, the endurance of orientation proves remarkably by fixing an orientation condition by liquid-crystal-izing or crystallization. The orientation film for liquid crystal indispensable to a liquid crystal display can manufacture a various optical material and various components, such as a polarizing element, optical waveguide, and a light filter, from a first based on such a description.

[032]

[Example] Next, an example explains this invention to a detail further.

[033] An example 11-hydroxy-4-cyano azobenzene and methacrylic-acid chloride were made to react under existence of triethylamine, and the 1-methoxy-4'-cyano azobenzene was obtained. The polymerization of this monomer was carried out in the tetrahydrofuran, using azobisisobutyronitril as a polymerization initiator, and Pori (1-methoxy-4'-cyano azobenzene) ((22) of a table 4) of weight average molecular weight 3.8×10^4 was obtained. The melting point of this homopolymer was 240 degrees

a result of thermal analysis. This homopolymer was dissolved in the cyclohexanone, spin spreading of at solution was carried out on the glass plate, and the thin film was formed. When it observed with the larization microscope at the room temperature after heating this thin film to 180 degrees, it was ecked that the birefringence based on crystallization is discovered. Next, after irradiating 365nm larization ultraviolet rays at the poly membrane with a thickness of 50nm which carried out revolution reading and which was obtained to the glass plate by amount of exposure energy 100 mJ/cm² per unit ea, when it asked for the amount of preferred orientation with the polarization absorption spectrum, the hroic ratio was 0.037 before heating. the place which heated this poly membrane at 200 degrees for 10 nutes for 5 minutes for 2 minutes, respectively, and measured each amount of preferred orientation -- e amount of preferred orientation -- 0.18 and 0. -- it improved with 20 and 0.20 and, moreover, it med out that it is stable. Moreover, in the above, the substrate with the orientation film for liquid ystal by this invention was similarly obtained except having irradiated 365nm unpolarized light raviolet rays by amount of exposure energy 100 mJ/cm² per unit area at the include angle which kes 20 degrees from a perpendicular to a film surface, and having heat-treated at 180 degrees after at. When the nematic liquid crystal (DON-103) was made to pinch in the meantime and the liquid ystal cell was produced using these two substrates with the orientation film for liquid crystal, it was mitted by polarization microscope observation that the liquid crystal layer was carrying out omogeneity orientation. After heating this liquid crystal cell for 1 hour at 80 degrees which is more than uid crystal phase transition temperature (74 degrees), when it returned to the room temperature, omogeneity orientation was not changing. Moreover, it was 0.8 degrees when the pre tilt angle was asured by the crystal rotation method per this liquid crystal cell.

[34] In example of comparison 1 example 1, after irradiating 365nm linearly polarized light ultraviolet /s at the thin film of Pori (1-meta-clo yloxy-4-cyano azobenzene) by amount of exposure energy 100 J/cm² per unit area, the substrate with the orientation film for liquid crystal was similarly obtained cept not performing heat-treatment. And when the liquid crystal cell was produced using this substrate h the orientation film for liquid crystal, it turned out that the liquid crystal layer is carrying out omogeneity orientation. However, after heating this cel at 80 degrees for 1 hour, when it returned to the om temperature, orientation had completely disappeared.

[35] the place which asked for the amount of preferred orientation the thin film of Pori (1-meta-clo xy-4-cyano azobenzene) created in the example 2 example 1 with the polarization absorption ectrum after irradiating the light of the 436nm linearly polarized light by amount of exposure energy 50 J/cm² and 100 mJ/cm² per unit area -- respectively -- 0. -- it was 0054 and 0.037. Next, when these n films were heated at 240 degrees for 5 minutes, respectively, it turned out that the amount of eferred orientation is improving with 0.049 and 0.18. When the nematic liquid crystal (DON-103) was ide to pinch in the meantime and the liquid crystal cell was produced using two substrates covered h the film which performed these heat-treatment, it was admitted by polarization microscope ervation that the liquid crystal layer was carrying out homogeneity orientation. After heating this liquid ystal cell for 1 hour at 80 degrees which is more than liquid crystal phase transition temperature (74 grees), when it returned to the room temperature, homogeneity orientation was not changing at all.

[36] It was 0.06 as a result of measuring the amount of preferred orientation of azobenzene residue, er irradiating the light of the 436nm linearly polarized light at the thin film with a thickness [of Pori (1- ta-clo yloxy azobenzene) which is example of comparison 2 amorphous polymer] of 50nm by amount exposure energy 2 J/cm² per unit area. When this film was heated at 100 degrees for 30 minutes, ist amounts of preferred orientation by which induction was carried out by the optical exposure were o. Although the thin film before the heat-treatment which irradiated the light of the linearly polarized t carried out homogeneity orientation of the liquid crystal (DON-103) used in the examples 1 and 2, omogeneity orientation completely disappeared by heating at 80 degrees for 5 minutes.

[37] The macromolecule of the molecular weight 2.8x10⁴ with the copolymerization ratio of 1:0.6 was tained by carrying out radical copolymerization of the 1-meta-clo yloxy-4'-cyano azobenzene and ylonitrile which were obtained in the example 3 example 1 in a tetrahydrofuran. Spin spreading of the

cyclohexanone solution of this macromolecule was carried out at the glass plate, and the thin film was formed, after irradiating the ultraviolet rays of the 365nm linearly polarized light like the example 1 by exposure on-the-strength 200 mJ/cm² per unit area, it heated at 200 degrees for 5 minutes, and the substrate with the orientation film for liquid crystal was obtained. When the nematic liquid crystal (DON-3) was made to pinch in the meantime and the liquid crystal cell was produced using these two substrates with the orientation film for liquid crystal, having carried out homogeneity orientation of the liquid crystal layer was admitted by polarization microscope observation. After heating this liquid crystal cell for 1 hour at 80 degrees which is more than liquid crystal phase transition temperature (74 degrees), when it returned to the room temperature, homogeneity orientation was not changing at all.

[38] The 1-butoxy-4'-(4-hydroxy butyl) azobenzene was made to react to the tetrahydrofuran solution of the alternating copolymer of the styrene of example 4 weight average molecular weight 1600, and a maleic anhydride under existence of sodium hydride. The methanol was added, the reaction was ended, in spreading of the methyl-ethyl-ketone solution of the obtained giant molecule ((25) of a table 4) was carried out at the glass plate, and the thin film was formed. After irradiating the polarization white light at this thin film, when it heated at 70 degrees, the dichroic ratio increased. When the liquid crystal cell was created using the glass plate which prepared this thin film irradiated and heated, having carried out homogeneity orientation of the liquid crystal layer was admitted by polarization microscope observation. After heating this liquid crystal cell for 1 hour at 80 degrees which is more than liquid crystal phase transition temperature (74 degrees), when it returned to the room temperature, homogeneity orientation was not changing.

[39] Spin spreading was carried out and the thin film was formed in the glass plate which covered with a transparent electrode the dioxane solution of a polyurethane system liquid crystal polymer ((19) of a table 3) which has an example 5p-cyano azobenzene in a side chain. It heated at 90 degrees C for 10 minutes after irradiating the polarization white light at this thin film. Homogeneous orientation was observed by the liquid crystal layer when the liquid crystal cell was created like the example 1 using the substrate which prepared this thin film. Although this liquid crystal cell was heated at 80 degrees C for 1 hour, turbulence was not produced in orientation.

[40] Spin spreading was carried out and the thin film was formed in the glass plate which covered with a transparent electrode the dioxane solution of a poly methacrylic system liquid crystal polymer (a liquid crystal phase and isotropic phase transition temperature = 128 degrees) ((14) of a table 3) which has an example 6p-cyano azobenzene and p-cyano biphenyl radical in a side chain. It heated at 100 degrees C for 10 minutes after irradiating the polarization white light at this thin film. Homogeneous orientation was observed by the liquid crystal layer when the liquid crystal cell was created like the example 1 using the substrate which prepared this thin film. Although this liquid crystal cell was heated at 80 degrees C for 1 hour, turbulence was not produced in orientation.

[41] Spin spreading was carried out and the thin film was formed in the glass plate which covered the dioxane solution of example 7 Pori [4-[4-(4-nitro phenylazo phenoxy)] butoxy] styrene (a liquid crystal phase and isotropic phase transition temperature = 155 degrees) ((21) of a table 3) with the transparent electrode. It heated at 140 degrees C for 10 minutes after irradiating the polarization white light at this thin film. Homogeneous orientation was observed by the liquid crystal layer when the liquid crystal cell was created like the example 1 using the substrate which prepared this thin film. Although this liquid crystal cell was heated at 80 degrees C for 1 hour, turbulence was not produced in orientation.

[42] Revolution spreading of the 1-% of the weight cyclohexanone solution of Pori (1-meta-cloxyloxy-cyanobenzene) used in the example 8 example 1 was carried out on the glass plate, and the thin film of 0.1μm of thickness was formed. After irradiating the light of the linearly polarized light with a wavelength 436nm at this thin film by amount of exposure energy 100 mJ/cm² per unit area, heat-treatment was performed for 2 minutes at 240 degrees C. The polymer liquid crystal, Pori [(revolution spreading of the 1-% of the weight toluene solution of p-methoxyphenyl and p-(3-acryloyloxy propyloxy) benzoate] (Mw=4200, Mw/Mn=1.63) was carried out on 1000rpm and the conditions for 20 seconds.) this thin film was obtained and whose nematic isotropic phase transition temperature are 76 degrees C It kept at 75.5 degrees C

30 minutes after heating this to 100 degrees C. As a result of observing this film with a polarization microscope, it turned out that light and darkness are observed in a cycle of 90 degree, and the liquid crystal polymer film is carrying out homogeneous orientation.

[43] Like example 9 example 8, revolution spreading of the 1-% of the weight cyclohexanone solution of Pori (1-meta-cloxy-4-cyanobenzene) was carried out on the glass plate, and the thin film of 50nm of thickness was formed. After irradiating the light of the linearly polarized light with a wavelength of 436nm this whole thin film by amount of exposure energy 100 mJ/cm² per unit area, the light of the linearly polarized light which changed 45 degrees of polarization shafts over the photo mask was irradiated by amount of exposure energy 200 mJ/cm² per unit area. After heat-treating this film that carried out the optical exposure for 2 minutes at 240 degrees C, revolution spreading of the solution of the polymer liquid crystal used in the example 8 was carried out, and it heat-treated on the same conditions. As a result of observing with a polarization microscope after returning to a room temperature, the orientation pattern of homogeneity with which the line breadth of 4 micrometers was resolved clearly was observed.

[44] an example -- it obtained by carrying out the radical polymerization of the monomer which corresponds {2-[4-(4-methoxy phenylazo) phenyloxy] ethyl methacrylate} (weight-average-molecular-weight = 2.26x10⁵, a liquid crystal phase and isotropic phase transition temperature = 171 degrees C) in toluene 10 Pori. The dioxane solution of this giant molecule was prepared, on the glass substrate, spin spreading was carried out and this was made into the thin film of 50nm of thickness. After irradiating the light of the 436nm linearly polarized light at this, when it heated at 110 degrees C, dichroism increased to 0.44.

[45] an example -- it obtained by carrying out the radical polymerization of the monomer which corresponds {2-[4-(4-methoxy phenylazo) phenyloxy] hexyl methacrylate} (weight-average-molecular-weight = 1.25x10⁵, smectic nematic phase transition temperature = 95 degrees C, nematic and isotropic phase transition temperature = 137 degrees C) in toluene 11 Pori. The dioxane solution of this giant molecule was prepared, on the glass substrate, spin spreading was carried out and this was made into the thin film of 55nm of thickness. After irradiating the light of the 436nm linearly polarized light at this, when heated at 110 degrees C, dichroism amounted to 0.64.

[46] Pori used in the example 12 example 10 -- on the glass substrate, spin spreading was carried out and the dioxane solution of {2-[4-(4-methoxy phenylazo) phenyloxy] hexyl methacrylate} was used as the thin film of 55nm of thickness. The light of 436nm unpolarized light was irradiated from 60 degree from the substrate front face at this. When this irradiated film was heated for 10 minutes at 110 degrees C, dichroism amounted to 0.1.

[47] Pori used in the example 13 example 10 -- on the glass substrate, spin spreading was carried out and the dioxane solution of {2-[4-(4-methoxy phenylazo) phenyloxy] hexyl methacrylate} was used as the thin film of 55nm of thickness. The light of 436nm unpolarized light was irradiated from 80 degree from the substrate front face at this. After placing the photo mask on this film, since the plane of incidence in the first exposure was rotated 90 degrees, it irradiated from 80 degree from the substrate front face. This was heated for 10 minutes at 110 degrees C. It was checked that the clear image by the birefringence is formed into this polymer liquid crystal film of polarization microscope observation.

translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2990270号

(45) 発行日 平成11年(1999)12月13日

(24) 登録日 平成11年(1999)10月15日

(51) Int.Cl.⁶

G 0 2 F 1/1337

識別記号

5 2 0

F I

G 0 2 F 1/1337

5 2 0

請求項の数 5 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-259838

(22) 出願日 平成10年(1998)9月14日

(65) 公開番号 特開平11-160708 *

(43) 公開日 平成11年(1999)6月18日

審査請求日 平成10年(1998)9月14日

(31) 優先権主張番号 特願平9-276587

(32) 優先日 平9(1997)9月24日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の復代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(73) 特許権者 696072302

市村 國宏

神奈川県横浜市青葉区藤が丘2-23-16

(74) 上記1名の代理人 弁理士 池浦 敏明

(72) 発明者 市村 國宏

神奈川県横浜市青葉区藤が丘2-23-16

審査官 吉野 公夫

(56) 参考文献 特開 平10-253963 (J P, A)

(58) 調査した分野(Int.Cl.⁶, D B名)

G02F 1/1337

(54) 【発明の名称】 配向樹脂膜及びその製造方法並びにその配向樹脂膜を用いた光学素子

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 二色性光反応性構成単位を含む樹脂皮膜に、非偏光の光の斜め方向からの照射を施した後、さらに加熱処理を施すことを特徴とする配向樹脂膜の製造方法。

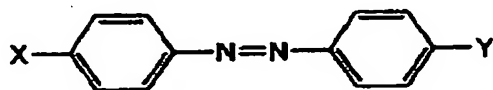
【請求項2】 二色性光反応性構成単位を含む潜在的に液晶性又は結晶性の樹脂皮膜に、非偏光の光の斜め方向*

2

*からの照射を施した後、さらに加熱処理を施すことを特徴とする配向樹脂膜の製造方法。

【請求項3】 二色性光反応性構成単位が、下記一般式(1)で表されるアゾベンゼン誘導体で置換された潜在的に液晶性又は結晶性の構成単位であることを特徴とする請求項1又は2に記載の配向樹脂膜の製造方法。

【化1】



(1)

(式中、Xは高分子主鎖に結合する二価の残基、Yは水素原子、炭素数8までのアルキル基、シクロアルキル基、シアノ基、ニトロ基、炭素数6までのアルコキシ

基、炭素数6までのアルコキシカルボニル基、ハロゲン基、トリフルオロメチル基又はトリフルオロメトキシ基を示す)

3

【請求項 4】 基板上に、二色性光反応性構成単位を含む樹脂皮膜を設け、該樹脂皮膜に、非偏光の光を斜め方向から照射を施した後、さらに加熱処理を施すことを特徴とする配向樹脂膜を有する基板の製造方法。

【請求項 5】 基板上に、二色性光反応性構成単位を含む樹脂皮膜を設け、該樹脂皮膜に、非偏光の光を斜め方向から照射を施した後、さらに加熱処理を施して配向樹脂膜を形成させた基板とし、該基板と、これと同一あるいは異なってもよい配向樹脂膜を形成させた基板とを対向配置し、これらの基板の間に液晶を挟持させることを特徴とする光学素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、配向方向が任意に制御された配向樹脂膜及びその製造方法並びにその配向樹脂膜を用いた光学素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 有機材料や高分子系材料の分子を配向させる技術は、それらの材料の機械的強度の向上を図るためのみならず、光学的異方性に基づくさまざまな光学素子、たとえば、偏光素子、光学補償フィルム、光導波路、光情報記録体などを製造するための基本的な技術である。有機・高分子系材料の分子配向を実現するもっとも普遍的な方法は、高分子の繊維やフィルムを力学的に延伸するものであり、これによって繊維やフィルムの強度の増強が図られる。また、延伸フィルムによって位相補償板が製造されるし、あるいは、延伸フィルムによって色素分子を配向させて偏光素子が製造される。ところが、これらの機械的な方法では、繊維あるいはフィルム全体にわたって均一に延伸力が働くために、任意の位置に任意の配向方向を付与することはできない。また、延伸方向への配向は可能であっても、その方向に対して垂直な面内での配向を制御することはできない。また、有機材料では機械的な強度がないために、このような延伸処理を直接用いることはできない。

【0003】 一方、液晶は光学的に異方性を示すので、その複屈折性や二色性、さらには旋光性を用いることによって表示あるいは記録などの素子、さらには偏光や光干渉などの光学特性に基づくさまざまな光学素子に利用可能である。また、透明電極を設けた 2 枚の基板の間に液晶を挟持させて、多数の画素からなる液晶セルを構成し、その液晶層に電圧を印加することによって、液晶配向のスイッチングに基づく液晶表示装置が実現される。このような液晶表示装置の光学特性を最適とするためには、液晶を均一方向に配列、配向させることが不可欠であり、このために、基板表面を化学的あるいは物理的に処理する方法が知られている (J. Cognard, Mol. Cryst. Liq. Cryst., Supplement 1, p1(1982))。

【0004】 たとえば、基板表面に平行、かつ、一方

4

に、ポリイミドなどの高分子樹脂膜で基板表面を被覆し、これを一方方向に布などで擦るラビング処理する方法が知られている。この方法は、液晶セルを構築するうえで不可欠な液晶用配向膜の製造に広く用いられている。

【0005】 ラビング法以外の配向処理方法として、斜方蒸着法 (特開昭56-66826号公報)、基板表面に高分子単分子膜を設けるラングミュア・プロジェクト法 (特開昭62-195622号公報)、すでに配向処理された基材を用いて配向状態を転写するスタンプ法 (特開平6-43457号公報など) が提案されている。

【0006】 液晶配向を制御する他の方法として、基板表面の光化学反応を利用する液晶配向制御法が知られている。この方法は、基板表面に光の作用で異性化反応を起こす分子を含む分子層あるいは高分子層を設け、その層に直線偏光の光を照射させることにより配向制御を行うものである (市村、表面、32, 671, (1994) 参照)。上記の分子層あるいは高分子層に直線偏光の光を照射することによって、その分子構造あるいは分子配向の変化が喚起されて液晶の配向が変化し、かつ、直線偏光の偏光軸によって規定される方向に液晶を配向させることができ、容易にホモジニアス配向制御が実現される (kawani shiら、Polym. Mater. Sci. Eng., 66, p263(1992))。

【0007】 光反応性分子が可逆的な光反応を起こすホトクロミック分子であれば、これらのホトクロミック分子を含む分子層あるいは高分子層に直線偏光の光を照射することによって、所定方向へ液晶を可逆的にホモジニアス配向させることができるので、書き換え可能な光記録や光表示のための素子に利用可能である (市村、化学と工業、48, p1232 (1995))。また、ポリイミドに二色性色素を溶解分散して形成される皮膜に直線偏光の光を照射して、液晶用配向膜とする方法も提案されている (Gibbonら、Nature, 351, p49(1991))。

【0008】 一方、光二量反応を起こす桂皮酸誘導体 (M. Schadtら、Jpn. J. Appl. Phys., 74, p2071 (1992)) やクマリン誘導体 (M. Schadtら、Nature, 381, p212 (1996)) を側鎖に有する高分子膜に直線偏光を照射することからなる液晶配向処理方法が提案されている。今一つの方法はポリイミド膜に直線紫外線を照射して液晶用配向膜とするものである (Hasegawaら、J. Photopolym. Sci. Technol., 2, p241 (1995))。あるいは、高分子表面にエキシマレーザーを照射して周期的な縞状模様を表面に形成させる方法も報告されている (特開平2-196219号公報など)。

【0009】 ところで、ラビング処理は比較的容易にホモジニアス配向を与えるが、その配向方向は一方方向に限定されるため、微細、かつ、多軸の配向状態を与えることは困難、もしくは不可能である。このため、とくに液晶表示装置における視野角依存性を改善する一方法として提案されている配向分割法 (特開昭62-159119号公報、特開昭63-106624号公報) では、一画素を複数に分

5

割して各領域毎に異なるプレチルト角や液晶配向の方向を設定するが、これをラビング処理法で行うことは困難であり、生産性に欠ける。また、他の物理的方法も以下のように生産性に著しく欠ける。すなわち、斜方蒸着法では真空系を必要とするし、ラングミュア・ブロッジェット法では水面展開膜を引き上げることが不可欠であるし、スタンプ法では、あらかじめ配向処理層を作製しなければならない。

【0010】これに対して、光の作用によって液晶配向を制御する方法は、基板の大面积を一括して露光することによって液晶配向状態を与えるうに、フォトリソグラフィの技術を転用することによって多分割画素を与えることから、原理的に優れた方法である。しかしながら、この方法を液晶用配向膜に応用する上で、以下のような問題点が存在していた。すなわち、ポリイミドに色素分子を溶解してなる液晶用配向膜は、液晶素子を構築した後に色素分子が液晶層に再溶解するおそれがある。基板表面に設けた高分子層における光異性化反応を利用する場合には、可逆的に繰り返し液晶配向を変化させるうえでは有効であるが、液晶用配向膜のように光の作用によって規定された配向状態は熱的、あるいは光に対する安定性に欠けるという問題点が残る。さらには、これらの光異性化反応を組み込んだ液晶用配向膜を用いて作製された液晶素子に電圧印加すると、配向が乱れることも報告されている (Yaroshchukら、SPIE, 2795, p71 (1996))。また、光二量性高分子を用いる方法では、光配向に用いられる光の波長は紫外線に偏っているために大面积照射が可能な偏光素子が得られにくい上に、熱的に安定な配向を発現するに要する露光エネルギー量が大きいという欠点を有していた (Ichimuraら、Macromolecules, 30, 903 (1996))。さらに、エキシマレーザのように短波長の光によって高分子膜表面を光分解する方法は、活性な光の波長は紫外線に偏っている上、露光エネルギー量は大きく、実用に供するために大きな障害となっているだけでなく、光照射によって発生する分解生成物が表面汚染の一因になるおそれがあり、精緻な液 *

6

* 晶用配向膜に応用するうえで問題となる可能性がある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、力学的な操作を用いることなく、光の作用で分子配向された樹脂膜を製造すること、光で配向させた状態を熱や光、さらには電場に対して高度に安定にすること、均一な膜厚で大面积化を図ること、製造方法が複雑化しないこと、生産性を向上するために光配向に要する露光エネルギー量をできるだけ低減すること、画素の多分割に対応するために多軸配向状態を容易に与えること、大面积露光に対応するために活性光の波長は過度に短波長に偏らないこと、などを一挙に解決し、持続性のある配向樹脂膜及びその製造方法並びにその配向樹脂膜を用いた光学素子を提供することをその課題とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、二色性光反応構成単位を含む樹脂が潜在的に液晶性あるいは結晶性を示す場合には、溶液から形成させた高分子の皮膜へ光照射によって生じる配向状態は、高分子膜を加熱処理することによって著しく向上するのみならず、高度に安定化できることを見だし、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0013】即ち、本発明によれば、二色性光反応性構成単位を含む樹脂皮膜に、非偏光の光の斜め方向からの照射を施した後、さらに加熱処理を施すことを特徴とする配向樹脂膜の製造方法が提供される。また、本発明によれば、二色性光反応性構成単位を含む潜在的に液晶性又は結晶性の樹脂皮膜に、非偏光の光の斜め方向からの照射を施した後、さらに加熱処理を施すことを特徴とする配向樹脂膜の製造方法が提供される。また、本発明によれば、特に二色性光反応性構成単位が、下記一般式 (1) で表されるアゾベンゼン誘導体で置換された潜在的に液晶性又は結晶性の構成単位であることを特徴とする上記配向樹脂膜の製造方法が提供される。

【化3】



(式中、Xは高分子主鎖に結合する二価の残基、Yは水素原子、炭素数8までのアルキル基、シクロアルキル基、シアノ基、ニトロ基、炭素数6までのアルコキシ基、炭素数6までのアルコキシカルボニル基、ハロゲン基、トリフルオロメチル基又はトリフルオロメトキシ基を示す) さらに、本発明によれば、基板上に、二色性光反応性構成単位を含む樹脂皮膜を設け、該樹脂皮膜に、非偏光の光を斜め方向から照射を施した後、さらに加熱処理を施すことを特徴とする配向樹脂膜を有する基板の

製造方法が提供される。さらにまた、本発明によれば、基板上に、二色性光反応性構成単位を含む樹脂皮膜を設け、該樹脂皮膜に、非偏光の光を斜め方向から照射を施した後、さらに加熱処理を施して配向樹脂膜を形成させた基板とし、該基板と、これと同一あるいは異なってもよい配向樹脂膜を形成させた基板とを対向配置し、これらの基板の間に液晶を挟持させることを特徴とする光学素子の製造方法が提供される。

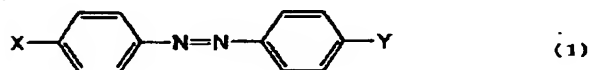
【0014】

【発明の実施の形態】以下本発明について詳述する。本発明の配向樹脂膜は、二色性光反応性構成単位を含む樹脂皮膜、より好ましくは潜在的に液晶性又は結晶性の樹脂皮膜に、直線偏光の光の照射又は非偏光の光の斜め方向からの照射及び加熱処理を施して形成してなることを特徴とする。

【0015】液晶性あるいは結晶性を示す高分子は溶液中では等方相であり、異方性は示さない。したがって、この溶液から形成される高分子皮膜中に残存溶媒が存在したり、塗布製膜化された条件下では、非晶質のままか、あるいは、部分的にのみ液晶性あるいは結晶性が生じる。つまり、製膜状態では光反応性基が光化学的な構造変化あるいは配向変化が起こりやすいが、これを加熱することによって液晶化あるいは結晶化させ、配向状態を高度に安定化させることができる。このことは、液晶性あるいは結晶性が高分子の主鎖あるいは側鎖間での分子間相互作用によって発現するためであり、直線偏光の光の照射の結果発生する微小な分子配向が加熱処理によって分子配向度が増幅され、しかも、転移温度以下であればその分子間相互作用の結果配向状態が高度に安定になるためと考えられる。

【0016】本発明において用いる樹脂皮膜は、二色性光反応性構成単位を含むものであるが、ここで「二色性光反応性構成単位」とは、互いに直交する分子軸における同一波長での吸収強度が異なり、かつ、光吸収によって異性化反応をもたらす分子性単位を言う。本発明の樹脂皮膜において含まれる二色性光反応性構成単位としては、分子間相互作用が効率よく起こる棒状構造を持つことが好ましい。このようなものとして特に好ましいものは、下記一般式(1)で表されるアゾベンゼンで置換された液晶性又は結晶性のものである。

【化4】



(式中、Xは高分子主鎖に結合する二価の残基、Yは水素原子、炭素数8までのアルキル基、シクロアルキル基、シアノ基、ニトロ基、炭素数6までのアルコキシ基、炭素数6までのアルコキシカルボニル基、ハロゲン

基、トリフルオロメチル基又はトリフルオロメトキシ基を示す)

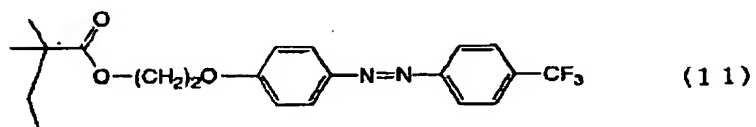
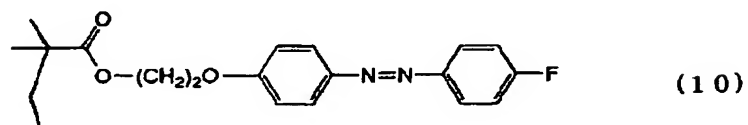
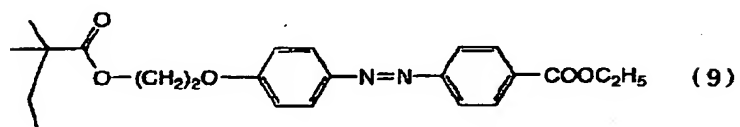
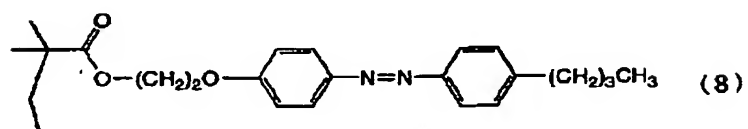
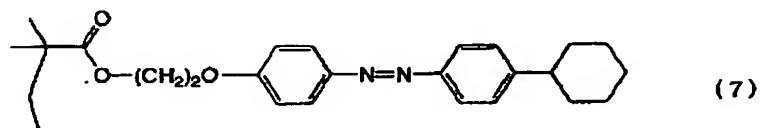
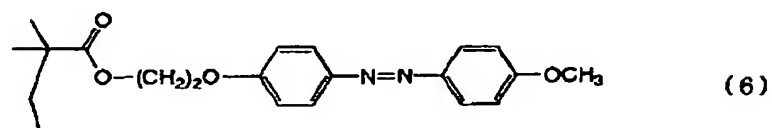
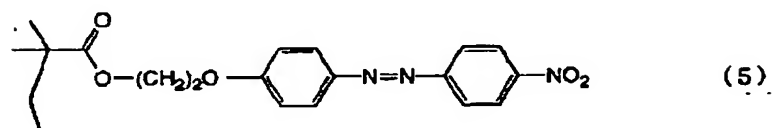
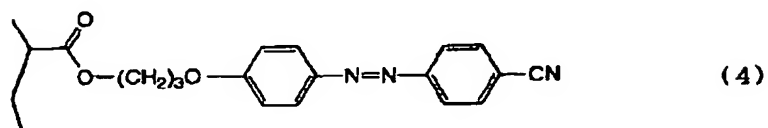
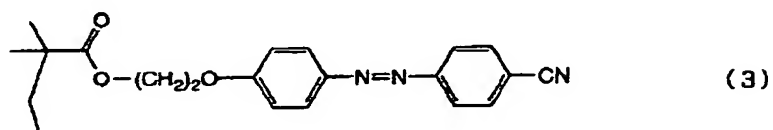
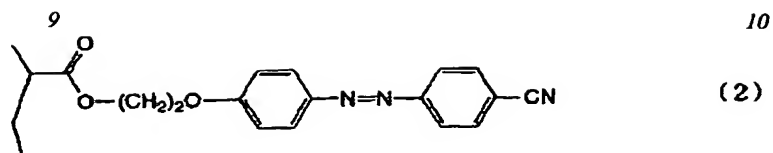
【0017】上記の樹脂皮膜を設けるために必要な本発明に用いられる基板としては、これらの樹脂が塗布されるものであればよく、透明、不透明を問わないが、例えば液晶セルを構成する場合には液晶セルを構成する2枚の基板のうち少なくとも一方は透明であることが必要である。透明な基板としては、シリカガラス、硬質ガラス、石英、各種プラスチックなどのシートあるいはそれらの表面に、酸化珪素、酸化スズ、酸化インジウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化クロム、酸化亜鉛などの金属酸化物や、窒化珪素、炭化珪素などを被覆したものが用いられる。不透明な基板としては、金属あるいはガラスやプラスチックシートなどの表面に金属層や金属酸化物層を付着させたものが用いられる。

【0018】本発明で樹脂皮膜に用いる高分子は前記二色性光反応性構成単位を結合、または、混合してなるものである。二色性光反応性構成単位を結合した高分子のうち、光照射で配向した状態が熱あるいは溶媒に対して安定な液晶性又は結晶性高分子が好ましい。液晶性又は結晶性高分子は、その膜を偏光顕微鏡によって複屈折に基づく明視野として観察されるので容易に判別することができる。また、該液晶性又は結晶性高分子は、熱分析によって、液晶相・等方相転移温度や融点を測定することができる。

【0019】該樹脂皮膜をアゾベンゼン誘導体で置換された液晶性又は結晶性高分子膜で構成する場合、アゾベンゼンを結合した高分子が液晶性あるいは結晶性を発現するためには、分子間相互作用が増強する効果を有するアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基をアゾベンゼン骨格に導入することが好ましい。また、非光反応性のメソゲン基を一部導入することによっても液晶性を発現することができる。

【0020】アゾベンゼンを有する液晶性高分子として、主鎖がポリメタクリレート、ポリアクリレートの場合であれば、下記表1に例示されているモノマー単位を有する高分子が挙げられる。

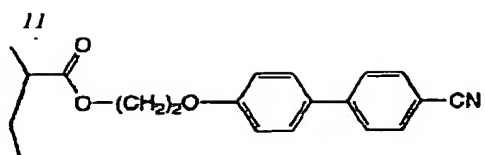
【表1】



【0021】この場合、表2で表される非光反応性モノマー単位を共重合単位とすることが好ましい。

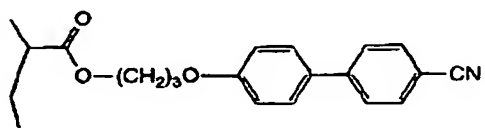
【表2】

(6)

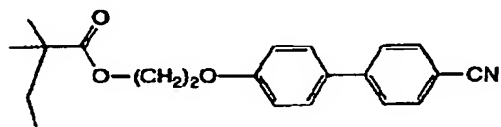


12

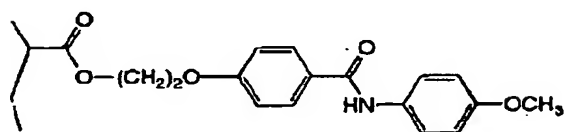
(12)



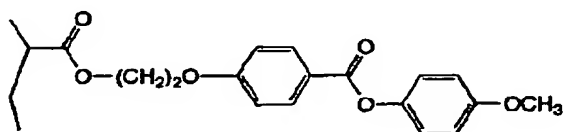
(13)



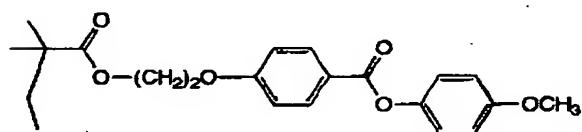
(14)



(15)



(16)

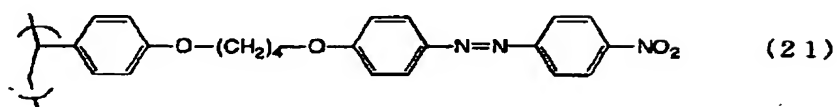
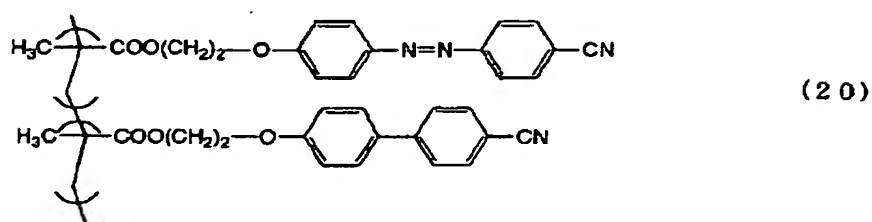
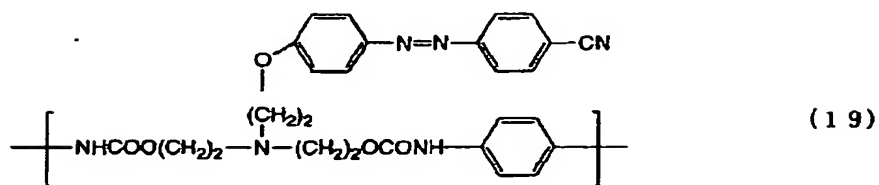
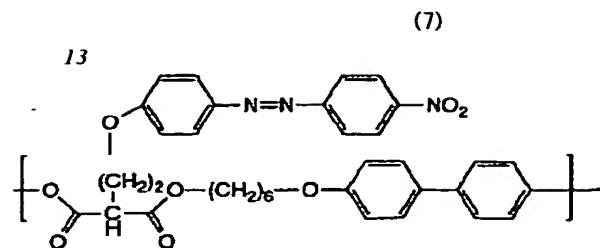


(17)

【0022】アゾベンゼンを有する液晶性高分子で主鎖がポリエステル、ポリアミド、ポリシロキサン、ポリウレタン、ポリウレアなどである多くの例が知られており (V. Shibaev 編, Polymers as Electrooptical and Phot

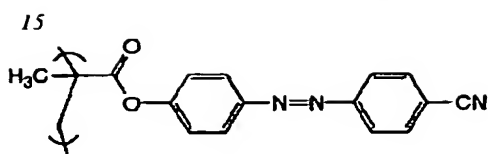
30 照)、これらも本発明に用いることができる。本発明に用いられる液晶性アゾベンゼン高分子の例を表3に示すが、これに限定されるものではない。

【表3】



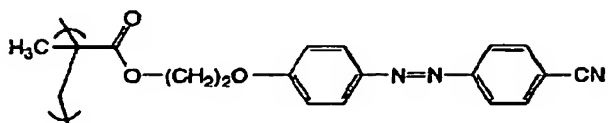
【0023】また、本発明で用いる結晶性を示すアゾベンゼン高分子の例を表4に示す。

【表4】

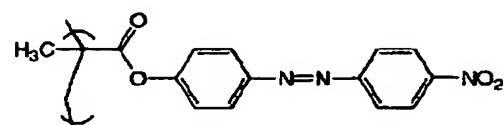


16

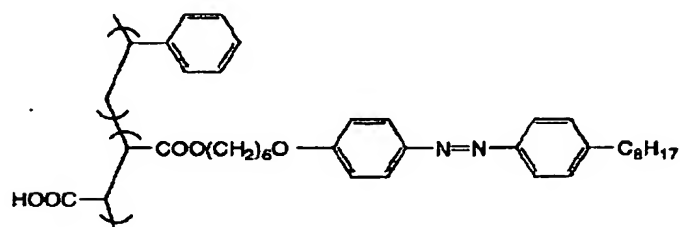
(22)



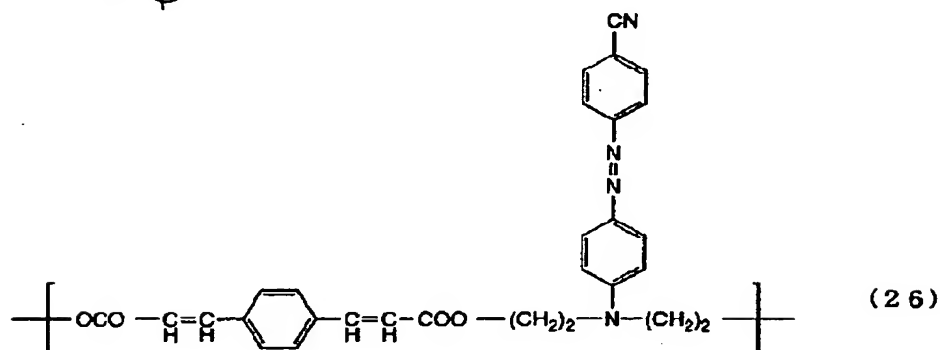
(23)



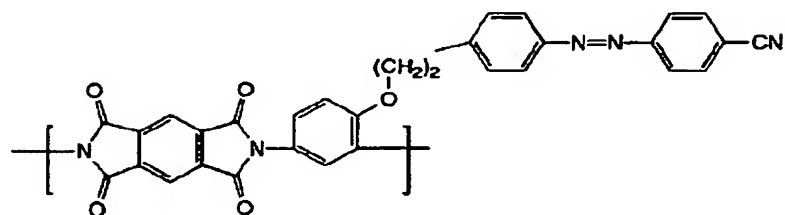
(24)



(25)



(26)



(27)

【0024】本発明で用いる結晶性を示すアゾベンゼン高分子としては、次のようなものの使用可能である。スチレンと無水マレイン酸との交互共重合体にヒドロキシアルキル基を有する p-置換アゾベンゼンを反応させたもの (R. H. Tredgoldら、J. Phys. D: Appl. Phys., 20, 1385 (1985)) p-フェニレンジアクリル酸から製造されるアゾベンゼン置換ポリエステル (A. Natansohnら、Macromolecules, 27, 2580 (1994)) また、上記表 4 の (22) に示す、シアノアゾベンゼンを側鎖に持つ

ポリメタクリレートは融点が高い結晶性高分子である。

【0025】本発明による配向樹脂膜は、上記樹脂皮膜に照射を施して形成されるものであるが、ここで、二色性光反応性構成単位を含む樹脂皮膜への照射について説明する。上記樹脂の溶液を基板上に回転塗布、流延塗布、スクリーン印刷などに供して薄膜とする。膜厚は 5 nm から 1000 nm の範囲、より好ましくは 10 nm から 500 nm の範囲である。例えば、アゾベンゼンを有する高分子の場合、上記の範囲の膜厚であれば、ア

ソベンゼンに由来する膜の色は無視することができ、実質的に無色透明となる。液晶の配向は高分子膜の表面層におけるアソベンゼン残基の配向によって規制されるので、これ以上に膜厚が大きくても液晶配向を制御するためには意味がなく、膜厚が大きすぎると、アソベンゼンあるいは置換アソベンゼンの光吸収に基づく着色を無視することができず、得られる液晶素子の品質が低下してしまう。一方、上記範囲以下の膜厚では均質な膜が得られにくい上に、基板表面が部分的に露出するために、液晶配向の均質性が損なわれてしまう。

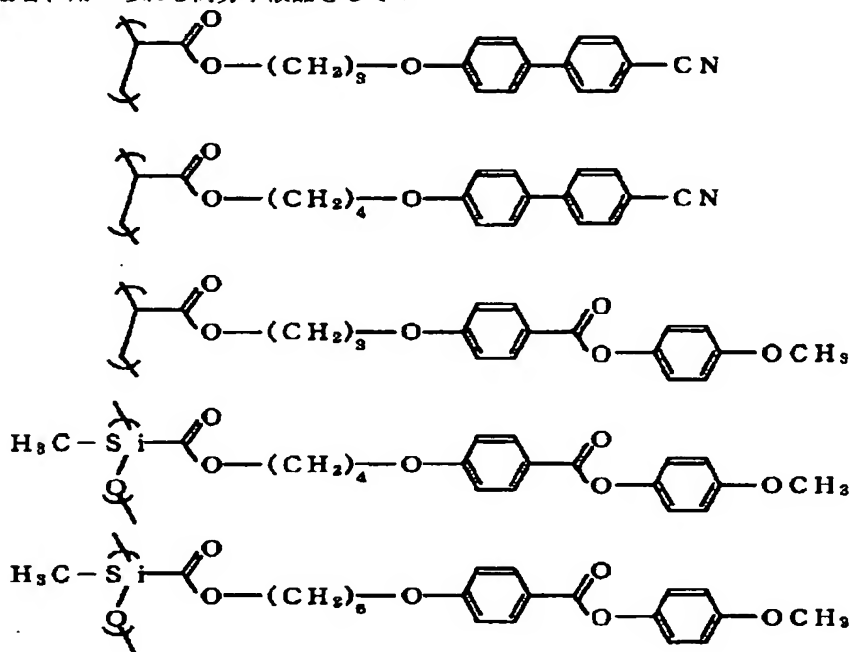
【0026】高分子の均一配向を得るための光照射法としては、直線偏光の光照射と、非偏光の光の斜め方向からの照射がある。直線偏光の光照射の場合には、上記の方法によって調製した樹脂皮膜に光源からの光を偏光素子を通して照射する。光源としては、超高圧水銀灯、キセノン灯、蛍光灯、水銀・キセノン灯などを用いることができ、偏光素子としては、ポリビニルアルコール系の偏光シートが好適に用いられる。非偏光の光の斜め方向からの照射は、上記の光源からの光を、樹脂皮膜に、樹脂膜表面に対する垂線からある角度をなす方向から入射させる。垂線と入射方向のなす角度は5度から60度、より好ましくは10度から45度である。単位面積当たりの照射エネルギー量は樹脂の特性、照射波長などに大きく依存するが、 $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ から $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 程度、より好ましくは $50\text{ mJ}/\text{cm}^2$ から $2\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の範囲である。アソベンゼンは、紫外線照射によってシス体を主成分とする異性化反応が起こる一方、可視光照射ではトランス体を主成分とする異性化反応が起こる。このように光異性化反応には波長依存性があることがよく知られているが、意外にも、本発明における光照射では、紫外線、可視光のいずれも用いることができる。したがって、本発明の光照射では、波長領域を分離する必要がない上に、光源からの活性な波長光を最大限に利用することができる。とくに、紫外線照射においては、配向をもたらすに必要な照射エネルギー量は数十 mJ/cm^2 程度と著しく低くて良い。

【0027】本発明による配向樹脂膜は、上記光照射の後に加熱処理を施して形成される。その加熱温度は、結晶性高分子の場合であれば、融点以下、液晶性高分子であれば、液晶相・等方相転移温度以下である。結晶性高分子であれば、融点は好ましくは100度以上、液晶性高分子であれば液晶相・等方相転移温度は好ましくは100度以上である。加熱処理を施すことによって、光照射で発現した光反応性分子の配向度は著しく向上する。これは、例えばアソベンゼン高分子の場合、溶液からの塗布によって調製された高分子膜は溶液中でのコンホメーションを反映しているために、液晶性あるいは結晶性を十分に示しておらず、非晶性を主成分としているためであると考えられる。しかしながら、光照射によって生じる光反応性分子の配向性は、加熱処理の過程でアソ

ベンゼン基の自己組織化能によって増強される。しかも、加熱処理後に発現する高度に配向した状態は効果的な分子間相互作用によって分子運動性が高度に束縛されるために、高度に熱的に安定となる。例えば、ポリ(1-メタクロイルオキシ-4'-シアノアソベンゼン)のスピン塗布薄膜に偏光の光を照射した後に加熱することによって、アソベンゼン基の配向度は著しく向上し、しかも意外なことに、200度という高温にもかかわらず配向は全く乱れることはなかった。光照射した潜在的に液晶性あるいは結晶性であるアソベンゼン高分子の薄膜自体は二色性を示し、公知のように加熱処理を施さなくとも液晶配向能を有しておりホモジニアス配向を与えるが、液晶の相転移温度以上に加熱することによってその均一配向は失われてしまう。それに対して、光照射後に加熱処理を施した高分子では、アソベンゼン基の配向が安定化されるために液晶の相転移温度に長時間保っても配向が乱れることはない。また、このような加熱によって安定化された配向樹脂膜は光を照射しても配向が崩れることはない。言い換えると、加熱処理を施さない状態では、直線偏光照射軸を変えることによって可逆的に配向方向を変えることが可能であるが、加熱処理を施すことによってアソベンゼン残基の配向状態が定着されるために、光照射による再配向ができないか、あるいは、きわめて困難となる。このことから、以下のような安定なパターン化された多軸配向膜を容易に調製することができる。すなわち、製膜した高分子膜を必要な回数だけ偏光軸の異なる光によってパターンに応じて照射する。ついで、この照射膜を加熱することによって多軸配向状態を定着させる。この高分子膜を配向樹脂膜とすることによって、アソベンゼンの配向に忠実に配向制御された液晶配向状態を得ることができ、しかも、この状態は高度に光や熱に安定となる。

【0028】本発明によれば、上記の配向樹脂を液晶用配向膜とし、該液晶用配向膜を有する基板を用いて液晶セル等の光学素子を構成することができる。例えば、電界駆動型液晶セルを作成する場合には、二色性光反応性構成単位を含む潜在的に液晶性又は結晶性の樹脂の溶液をスピン塗布法あるいはスクリーン印刷によって、ITOなどの透明電極を設けた基板表面に塗布して高分子膜を形成する。このとき、樹脂の融点あるいは相転移温度は用いる液晶の相転移温度以上のものを選定する。この樹脂膜を設けた基板全面を直線偏光の光で照射するか、又は非偏光の光で斜め方向から照射した後、樹脂の融点あるいは相転移温度より低い温度で加熱処理を施す。多分割画素を形成するためには、全面を光照射した後に、直線偏光の偏光軸、あるいは非偏光の光の入射方向を変えてからフォトマスク越しに必要な部分のみを光照射し、ついで、同様に樹脂の融点あるいは相転移温度以下に加熱処理を施すことができる。以下この液晶用配向膜付き基板を用いて、公知の方法により液晶セルを作成す

ることができる。液晶セルの表示動作モードはTNでもよいし、STNでもよい。また、配向制御される液晶としては、低分子液晶にとどまらず、高分子液晶をも用いることができる。高分子液晶を均一配向させるためには、通常相転移温度近傍に加熱することが必要であるが、本発明によれば、この加熱操作においてもなんら配向膜における配向が乱れることがないので好適に用いることができる。この場合、用いられる高分子液晶として*



さらに、リオトロピック液晶やディスコティック液晶へも適用することができる。また、重合性の低分子液晶モノマーを本発明の方法によって配向させた後に重合させることによって、さらに熱的に安定な液晶素子を作製することができる。

【0029】本発明では、上記のようにして製造した配向樹脂膜の上に、必要に応じて保護膜を設けることができる。

【0030】また、本発明の樹脂配向膜は、液晶用配向膜として液晶素子に使用することのみならず、光学異方性に基づくさまざまな光学素子、たとえば、偏光素子、光学補償フィルム、光導波路、光情報記録媒体等に適用することが可能である。

【0031】

【発明の効果】本発明の配向樹脂膜及びその製造方法の特徴は、液晶性あるいは結晶性に基づく高度秩序性によって配向状態を安定化させるところにある。光照射による膜中での光反応性残基、たとえば、アゾベンゼン誘導体の再配向は非晶性の状態で行われるので、照射エネルギー量が少なく済み、均一な膜厚で大面積の配向樹脂膜を得ることができる。また、本発明では、パターンニングも任意であり、多軸配向膜も製造可能である。さらに、液晶化あるいは結晶化によって配向状態を定着させ

*は、ネマチック相をとるものであれば、メソゲンを高分子側鎖に結合してもよいし、主鎖に結合してもよい。メソゲンとしては、p-シアノビフェニル基およびp-フェニルベンゾエート基が好適に用いられる。側鎖に結合した高分子液晶の例を以下に示すが、本発明はこれに限定されない。

【表5】

ることによって配向の耐久性が著しく向上する。このような特徴をもとにして、液晶表示装置に不可欠な液晶用配向膜はもとより、偏光素子、光導波路、カラーフィルターなどのさまざまな光学材料及び素子を製造することができる。

【0032】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【0033】実施例1

1-ヒドロキシ-4-シアノアゾベンゼンとメタクリル酸クロリドを、トリエチルアミンの存在下で反応させて、1-メタクロイルオキシ-4'-シアノアゾベンゼンを得た。このモノマーをテトラヒドロフラン中でアゾビスイソブチロニトリルを重合開始剤として重合させ、重量平均分子量 3.8×10^4 のポリ(1-メタクロイルオキシ-4-シアノアゾベンゼン) (表4の(22))を得た。熱分析の結果、このホモポリマーの融点は240度であった。このホモポリマーをシクロヘキサノンに溶解し、その溶液をガラス板の上にスピン塗布して薄膜を形成した。この薄膜を180度まで加熱した後に室温で偏光顕微鏡で観察したところ、結晶化に基づく複屈折性が発現していることが確認された。次に、ガラス板に回転塗布して得た厚さ50nmの高分子膜に36

21

5 nm の偏光紫外線を単位面積当たりの照射エネルギー量 100 mJ/cm^2 で照射してから偏光吸収スペクトルによって配向度を求めたところ、加熱前においては二色比は 0.037 であった。この高分子膜を 200 度でそれぞれ 2 分、5 分、10 分加熱して、それぞれの配向度を測定したところ、配向度は 0.18、0.20、0.20 と向上し、しかも安定であることが分かった。また、上記において、365 nm の非偏光紫外線を膜面に対して垂線から 20 度をなす角度で、単位面積当たりの照射エネルギー量 100 mJ/cm^2 で照射したこと、及びその後 180 度で加熱処理を施したこと以外は同様にして、本発明による液晶用配向膜付き基板を得た。この液晶用配向膜付き基板を 2 枚用い、その間にネマチック液晶 (DON-103) を挟持させ、液晶セルを作製したところ、液晶層が均一配向していることが偏光顕微鏡観察によって認められた。この液晶セルを液晶相転移温度 (74 度) 以上である 80 度で 1 時間加熱してから室温に戻したところ、均一配向は変化していなかった。また、この液晶セルにつきクリスタローテーション法によってプレチルト角を測定したところ、0.8 度であった。

【0034】比較例 1

実施例 1 において、ポリ (1-メタクロイルオキシ-4-シアノアゾベンゼン) の薄膜に 365 nm の直線偏光紫外線を単位面積当たりの照射エネルギー量 100 mJ/cm^2 で照射したのち、加熱処理を行わないこと以外は同様にして液晶用配向膜付き基板を得た。そしてこの液晶用配向膜付き基板を用いて液晶セルを作製したところ、液晶層が均一配向していることが分かった。しかし、このセルを 80 度で 1 時間加熱してから室温に戻したところ、配向はまったく消失していた。

【0035】実施例 2

実施例 1 で作成したポリ (1-メタクロイルオキシ-4-シアノアゾベンゼン) の薄膜に、436 nm の直線偏光の可視光を単位面積当たりの照射エネルギー量 50 mJ/cm^2 及び 100 mJ/cm^2 で照射してから偏光吸収スペクトルによって配向度を求めたところ、それぞれ 0.0054、0.037 であった。次に、これらの薄膜をそれぞれ 240 度で 5 分加熱したところ、配向度は 0.049、0.18 と向上していることが分かった。これらの加熱処理を施した膜で被覆した基板を 2 枚用い、その間にネマチック液晶 (DON-103) を挟持させ、液晶セルを作製したところ、液晶層が均一配向していることが偏光顕微鏡観察によって認められた。この液晶セルを液晶相転移温度 (74 度) 以上である 80 度で 1 時間加熱してから室温に戻したところ、均一配向は全く変化していなかった。

【0036】比較例 2

非晶質高分子であるポリ (1-メタクロイルオキシアゾベンゼン) の厚さ 50 nm の薄膜に 436 nm の直線偏

22

光の光を単位面積当たりの照射エネルギー量 2 J/cm^2 で照射してからアゾベンゼン残基の配向度を測定した結果、0.06 であった。この膜を 100 度で 30 分加熱したところ、光照射で誘起された配向度はほとんどゼロであった。直線偏光の光を照射した加熱処理前の薄膜は実施例 1 及び 2 で用いた液晶 (DON-103) を均一配向させたが、80 度で 5 分加熱することによって均一配向は全く消失した。

【0037】実施例 3

10 実施例 1 で得た 1-メタクロイルオキシ-4'-シアノアゾベンゼンとアクリロニトリルを、テトラヒドロフラン中でラジカル共重合することによって、1:0.6 の共重合比を持つ分子量 2.8×10^4 の高分子を得た。この高分子のシクロヘキサノン溶液をガラス板にスピン塗布して薄膜を形成し、実施例 1 と同様にして 365 nm の直線偏光の紫外線を単位面積当たりの照射強度 200 mJ/cm^2 で照射してから 200 度で 5 分加熱して、液晶用配向膜付き基板を得た。この液晶用配向膜付き基板を 2 枚用い、その間にネマチック液晶 (DON-103) を挟持させ、液晶セルを作製したところ、液晶層は均一配向していることが偏光顕微鏡観察によって認められた。この液晶セルを液晶相転移温度 (74 度) 以上である 80 度で 1 時間加熱してから室温に戻したところ、均一配向は全く変化していなかった。

【0038】実施例 4

重量平均分子量 1600 のスチレンと無水マレイン酸との交互共重合体のテトラヒドロフラン溶液に、水素化ナトリウムが存在下で、1-ブトキシ-4'- (4-ヒドロキシブチル) アゾベンゼンを反応させた。メタノールを加えて反応を終結し、得られた高分子 (表 4 の (25)) のメチルエチルケトン溶液をガラス板にスピン塗布し、薄膜を形成した。この薄膜に偏光白色光を照射してから 70 度に加熱したところ、二色比が増大した。この照射、加熱した薄膜を設けたガラス板を用いて液晶セルを作成したところ、液晶層は均一配向していることが偏光顕微鏡観察によって認められた。この液晶セルを液晶相転移温度 (74 度) 以上である 80 度で 1 時間加熱してから室温に戻したところ、均一配向は変化していなかった。

【0039】実施例 5

40 p-シアノアゾベンゼンを側鎖に持つポリウレタン系高分子液晶 (表 3 の (19)) のジオキサン溶液を、透明電極で被覆したガラス板にスピン塗布して薄膜を形成した。この薄膜に偏光白色光を照射してから 90℃ で 10 分間加熱した。この薄膜を設けた基板を用いて実施例 1 と同様にして液晶セルを作成したところ、液晶層にホモジニアス配向が観察された。この液晶セルを 80℃ で 1 時間加熱したが、配向に乱れは生じなかった。

【0040】実施例 6

50 p-シアノアゾベンゼン及び p-シアノビフェニル基を

側鎖に持つポリメタクリル系高分子液晶（液晶相・等方相転移温度＝128度）（表3の（14））のジオキサン溶液を、透明電極で被覆したガラス板にスピン塗布して薄膜を形成した。この薄膜に偏光白色光を照射してから100℃で10分間加熱した。この薄膜を設けた基板を用いて実施例1と同様にして液晶セルを作成したところ、液晶層にホモジニアス配向が観察された。この液晶セルを80℃で1時間加熱したが、配向に乱れは生じなかった。

【0041】実施例7

ポリ〔4-〔4-（4-ニトロフェニルアゾフェニルオキシ）〕ブトキシ〕スチレン（液晶相・等方相転移温度＝155°）（表3の（21））のジオキサン溶液を、透明電極で被覆したガラス板にスピン塗布して薄膜を形成した。この薄膜に偏光白色光を照射してから140℃で10分間加熱した。この薄膜を設けた基板を用いて実施例1と同様にして液晶セルを作成したところ、液晶層にホモジニアス配向が観察された。この液晶セルを80℃で1時間加熱したが、配向に乱れは生じなかった。

【0042】実施例8

実施例1で用いたポリ（1-メタクロイルオキシ-4-シアノベンゼン）の1重量%シクロヘキサノン溶液をガラス板の上に回転塗布して膜厚50nmの薄膜を形成した。この薄膜に波長436nmの直線偏光の可視光を単位面積当たりの照射エネルギー量100mJ/cm²で照射した後、240℃で2分間加熱処理を行った。この薄膜の上、ネマチック・アイソトロピック相転移温度が76℃である高分子液晶、ポリ〔（p-メトキシフェニル・p-（3-アクリロイルオキシプロピルオキシ）ベンゾエート）〕（Mw＝4200、Mw/Mn＝1.63）の20重量%トルエン溶液を1000rpm、20秒の条件で回転塗布した。これを100℃まで加熱してから75.5℃に30分間保った。この膜を偏光顕微鏡で観察した結果、90°周期で明暗が観察され、高分子液晶膜がホモジニアス配向していることが分かった。

【0043】実施例9

実施例8と同様にして、ポリ（1-メタクロイルオキシ-4-シアノベンゼン）の1重量%シクロヘキサノン溶液をガラス板の上に回転塗布して膜厚50nmの薄膜を形成した。この薄膜全体に波長436nmの直線偏光の可視光を単位面積当たりの照射エネルギー量100mJ/cm²で照射した後、フォトマスク越しに偏光軸を45°変えた直線偏光の可視光を単位面積当たりの照射エネルギー量200mJ/cm²で照射した。この光照射した膜を240℃で2分間加熱処理した後、実施例8で

用いた高分子液晶の溶液を回転塗布し、同様な条件で加熱処理を施した。室温に戻した後に偏光顕微鏡によって観察した結果、4μmの線幅が明瞭に解像された均質の配向パターンが観察された。

【0044】実施例10

ポリ〔2-〔4-（4-メトキシフェニルアゾ）フェニルオキシ〕エチルメタクリレート〕（重量平均分子量＝2.26×10⁵、液晶相・等方相転位温度＝171℃）を、対応するモノマーをトルエン中でラジカル重合させることによって得た。この高分子のジオキサン溶液を調製し、これをガラス基板上にスピン塗布して膜厚50nmの薄膜とした。これに436nmの直線偏光の光を照射してから110℃に加熱したところ、二色性は0.44と増大した。

【0045】実施例11

ポリ〔2-〔4-（4-メトキシフェニルアゾ）フェニルオキシ〕ヘキシルメタクリレート〕（重量平均分子量＝1.25×10⁵、スメクティック・ネマチック相転位温度＝95℃、ネマチック・等方相転位温度＝137℃）を、対応するモノマーをトルエン中でラジカル重合させることによって得た。この高分子のジオキサン溶液を調製し、これをガラス基板上にスピン塗布して膜厚55nmの薄膜とした。これに436nmの直線偏光の光を照射してから110℃に加熱したところ、二色性は0.64に達した。

【0046】実施例12

実施例10で用いたポリ〔2-〔4-（4-メトキシフェニルアゾ）フェニルオキシ〕ヘキシルメタクリレート〕のジオキサン溶液をガラス基板上にスピン塗布して膜厚55nmの薄膜とした。これに436nmの非偏光の光を基板表面から60°方向から照射した。この照射した膜を110℃に10分間加熱したところ、二色性は0.1に達した。

【0047】実施例13

実施例10で用いたポリ〔2-〔4-（4-メトキシフェニルアゾ）フェニルオキシ〕ヘキシルメタクリレート〕のジオキサン溶液をガラス基板上にスピン塗布して膜厚55nmの薄膜とした。これに436nmの非偏光の光を基板表面から80°方向から照射した。この膜の上にフォトマスクを置いてから、最初の照射における入射面を90度回転させてから基板表面から80°方向から照射した。これを110℃に10分間加熱した。偏光顕微鏡観察によって、複屈折による明瞭な画像がこの高分子液晶膜中に形成されていることが確認された。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.